



⑮ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 197 49 508 A 1**

⑤① Int. Cl.⁶:
C 23 C 22/18
C 23 F 11/18

②① Aktenzeichen: 197 49 508.7
②② Anmeldetag: 8. 11. 97
②③ Offenlegungstag: 12. 5. 99

DE 197 49 508 A 1

⑦① Anmelder:
Henkel KGaA, 40589 Düsseldorf, DE

⑦② Erfinder:
Riesop, Jörg, 50171 Kerpen, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑤④ Korrosionsschutz von verzinkten und legierungsverzinkten Stahlbändern

⑤⑦ Verfahren zum Korrosionsschutz von verzinkten oder legierungsverzinkten Stahlbändern, dadurch gekennzeichnet, daß man die verzinkten oder legierungsverzinkten Stahlbänder mit einer wäßrigen Behandlungslösung mit einem pH-Wert im Bereich von 1,5 bis 3,5 in Kontakt bringt, die 1 bis 20 g/l Mangan(II)-Ionen und 1 bis 150 g/l Phosphationen enthält, und die Lösung ohne Zwischenspülung eintrocknet. Fakultativ kann die Lösung zusätzlich enthalten: bis zu 10 g/l Zinkionen, bis zu 10 g/l Nickelionen, bis zu 20 g/l Titanionen, bis zu 50 g/l Silizium in Form von Siliziumverbindungen, bis zu 30 g/l Fluoridionen, bis zu 150 g/l eines oder mehrere Polymere oder Copolymere polymerisierbarer Carbonsäuren ausgewählt aus Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure und deren Estern mit Alkoholen mit 1 bis 6 C-Atomen. Weiterhin betrifft die Erfindung die entsprechend behandelten Metallbänder.

DE 197 49 508 A 1

Die Erfindung betrifft ein neues Verfahren zum Korrosionsschutz von verzinkten und legierungsverzinkten Stahlbändern. Das Verfahren bewirkt einerseits einen temporären Korrosionsschutz für Transport- und Lagerzwecke. Der Begriff "temporärer Korrosionsschutz" ist dabei so zu verstehen, daß die Metalloberflächen für Transport- und Lagerzeiten so lange wirksam vor Korrosion geschützt werden, bis sie mit einer permanenten Korrosionsschutzschicht wie beispielsweise einem Lack überzogen werden. Andererseits dient das erfindungsgemäße Verfahren als Vorbehandlung der Metalloberflächen vor einer Lackierung, die unmittelbar nach der Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens auf die Metalloberflächen erfolgen kann.

Als Maßnahme zum temporären Korrosionsschutz werden verzinkte oder legierungsverzinkte Stahlbänder entweder einfach nur eingeölt oder bei zu erwartenden höheren Korrosionsbeanspruchungen phosphatiert oder chromatiert. Bei besonders hohen korrosiven Beanspruchungen wie zum Beispiel Schiffstransport in salzhaltiger Seeatmosphäre oder Lagerung in tropischer Umgebung sind diese Maßnahmen jedoch nicht ausreichend. Die beste im Stand der Technik bekannte temporäre Korrosionsschutzmaßnahme ist eine Chromatierung, bei der die Metalloberflächen mit einer Chrom(III)- und/oder Chrom(VI)-haltigen Schicht mit einer Schichtauflage von in der Regel etwa 5 bis etwa 15 mg/m² Chrom überzogen werden. Wegen der bekannten toxikologischen Probleme von Chromverbindungen ist dieses Verfahren unter den Aspekten des Arbeitsschutzes, der Ökologie und der erforderlichen Entsorgung nachteilig und aufwendig.

Außerdem sind chromatierte Bleche für eine später erfolgende Phosphatierung wenig geeignet, da sie einerseits zu einer Chrombelastung der Reinigerlösungen führen und andererseits die Metalloberflächen in der Regel nicht flächendeckend phosphatierbar sind. Eine Phosphatierung als alternative Maßnahme zum temporären Korrosionsschutz kann das Aussehen der Metalloberflächen in unerwünschter Weise verändern. Außerdem ist eine Phosphatierung anlagentechnisch aufwendig, da sie je nach Substratmaterial eine zusätzliche Aktivierungsstufe und in der Regel nach der Phosphatierung eine Passivierungsstufe erfordert. Dabei erfolgt die Passivierung häufig mit chromhaltigen Behandlungslösungen, wodurch sich die vorstehend genannten Nachteile der Anwendung chromhaltiger Behandlungslösungen auch hier ergeben.

Die Erfindung stellt sich die Aufgabe, ein Verfahren zum Korrosionsschutz von verzinkten und legierungsverzinkten Stahlbändern zur Verfügung zu stellen, das ökologisch weniger problematisch und anlagentechnisch einfacher durchführbar ist als die vorgenannten Korrosionsschutzmaßnahmen. Dieses neue Verfahren soll hinsichtlich Lackierbarkeit bzw. Lackhaftung den herkömmlichen Verfahren mindestens gleichwertig sein, den Korrosionsschutz für Lagerzwecke jedoch noch verbessern.

Diese Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zum Korrosionsschutz von verzinkten oder legierungsverzinkten Stahlbändern, dadurch gekennzeichnet, daß man die verzinkten oder legierungsverzinkten Stahlbänder mit einer wäßrigen Behandlungslösung mit einem pH-Wert im Bereich von 1,5 bis 3,5 in Kontakt bringt, die

1 bis 20 g/l Mangan(II)-Ionen und
1 bis 150 g/l Phosphationen

enthält, und die Lösung ohne Zwischenspülung eintrocknet.

Als Substratmaterialien für das erfindungsgemäße Verfahren kommen demnach elektrolytisch verzinkte oder schmelztauchverzinkte Stahlbänder in Frage. Die Stahlbänder können auch legierungsverzinkt sein, d. h., eine elektrolytisch oder im Schmelztauchverfahren aufgebrachte Schicht einer Zinklegierung tragen. Wichtigste Legierungsbestandteile für Zink sind hierbei Eisen, Nickel und/oder Aluminium. Die Dicke der Zinkschicht bzw. der Zinklegierungsschicht liegt dabei in der Regel im Bereich zwischen etwa 2 und etwa 20 Mikrometer, insbesondere zwischen etwa 5 und etwa 10 Mikrometer.

Die aufgebrachte Behandlungslösung wird ohne Zwischenspülung eingetrocknet. Verfahren dieser Art sind in der Technik unter No-Rinse-Verfahren oder Dry-in-Place-Verfahren bekannt. Dabei können die Behandlungslösungen auf die Metalloberflächen aufgesprüht oder durch Durchführen der Stahlbänder durch das Behandlungsbad aufgebracht werden. Die erwünschte Menge der auf der Metalloberfläche verbleibenden Behandlungslösung, die zu der angestrebten Schichtauflage von 1 bis 5 g/m² führt, kann hierbei durch Abquetschwalzen eingestellt werden. Vorteilhaft ist es jedoch, die Behandlungslösung durch ein Walzensystem, wie es beispielsweise als "Chemicoater" bekannt ist direkt in der erwünschten Schichtauflage aufzutragen.

Die Behandlungslösung für das erfindungsgemäße Verfahren enthält 1 bis 150 g/l, vorzugsweise 10 bis 70 g/l Phosphationen. Der Phosphatgehalt wird hierbei als Phosphationen berechnet. Der Fachmann ist sich jedoch bewußt, daß bei dem erfindungsgemäß einzustellenden pH-Wert im Bereich von 1,5 bis 3,5 nur ein sehr geringer Anteil des Phosphats als dreifach negativ geladene Phosphationen vorliegt. Vielmehr stellt sich ein Gleichgewicht aus freier Phosphorsäure, primären und sekundären Phosphationen ein, das von den Säurekonstanten der Phosphorsäure für die verschiedenen Protolysestufen und vom konkret gewählten pH-Wert abhängt. Im gewählten pH-Bereich liegt der größte Anteil des Phosphats als freie Phosphorsäure und als primäre und sekundäre Phosphationen vor.

Der mit dem erfindungsgemäßen Verfahren zu erzielende Korrosionsschutz kann weiter verbessert werden, wenn die Behandlungslösung zusätzlich eine oder mehrere der folgenden Komponenten enthält:

bis zu 10 g/l, vorzugsweise zwischen 2 und 4 g/l Zinkionen,
bis zu 10 g/l, vorzugsweise 3 bis 6 g/l Nickelionen,
bis zu 20 g/l, vorzugsweise zwischen 3 und 7 g/l Titanionen, die vorzugsweise als Hexafluorotitanationen eingesetzt werden,
bis zu 50 g/l, vorzugsweise zwischen 15 und 25 g/l Silicium in Form von Siliciumverbindungen wie beispielsweise Hexafluorosilicationen und/oder feindisperse Kieselsäure mit einer mittleren Teilchengröße unterhalb von 10 µm,
bis zu 30 g/l Fluoridionen, die als freies Fluorid in Form von Flußsäure oder von löslichen Alkalimetall- oder Ammoniumfluoriden oder in Form von Hexafluoroanionen von Titan oder Silicium eingebracht werden können. Freies Fluorid wird, unabhängig davon, ob es als freie Säure oder als lösliches Salz in die Lösung eingebracht wird, bei dem einzustel-

lenden pH-Wert der Behandlungslösung als Gemisch von Flußsäure und freien Fluoridionen vorliegen.

Weiterhin kann die Behandlungslösung bis zu 150 g/l, vorzugsweise zwischen 60 und 125 g/l eines oder mehrerer Polymere oder Copolymere polymerisierbarer Carbonsäuren ausgewählt aus Acrylsäure, Methacrylsäure und Maleinsäure und deren Estern mit Alkoholen mit 1 bis 6 C-Atomen enthalten. Wenn hierbei allgemein von "Behandlungslösung" die Rede ist, bedeutet dies, daß die organischen Polymere je nach Typ auch als Suspension in der Wirkstofflösung vorliegen können. Auch hierbei gilt, daß je nach Säurekonstanten der eingesetzten Carbonsäuren diese bei dem jeweils eingestellten pH-Wert der Behandlungslösung als Gemisch aus freien Säuren und aus Säureanionen vorliegen. Besonders bevorzugt ist es, eine oder mehrere polymere Carbonsäuren gemeinsam mit mindestens einer der vorstehend genannten fakultativen Komponenten Zink, Nickel, Titan, Silicium und Fluorid einzusetzen.

Mangan und erwünschtenfalls Zink und Nickel können in Form wasserlöslicher Salze, beispielsweise als Nitrate, in die Behandlungslösung eingebracht werden. Vorzuziehen ist es jedoch, außer den vorstehend genannten Komponenten keine weiteren Fremdionen in die Behandlungslösung einzubringen. Daher setzt man Mangan, Zink und Nickel vorzugsweise in Form der Oxide oder der Carbonate ein, so daß sie in der Behandlungslösung letztlich als Phosphate vorliegen. Weiterhin ist es bevorzugt, Titan, Silicium und Fluorid in Form der Hexafluorsäure einzusetzen. Allenfalls kann das Silicium in Form feindisperser Kieselsäuren eingebracht werden, die vorzugsweise eine spezifische Oberfläche im Bereich von 150 bis 250 m²/g haben.

Die Temperatur der Behandlungslösung beim Kontakt mit der Metalloberfläche soll vorzugsweise im Bereich von etwa 20 bis etwa 40°C liegen. Tieferen Temperaturen verlangsamen die Reaktionsgeschwindigkeit und führen zu einem zunehmend schwächeren Korrosionsschutz, höhere Temperaturen verkürzen die Einwirkungszeit durch zu rasches Eintrocknen und sind daher ebenfalls nachteilig. Nach einer Einwirkdauer, die von der Bandgeschwindigkeit, im Falle von Spritz- oder Tauchapplikation von der Länge der Behandlungszone und in jedem Fall von der Strecke zwischen Behandlungszone und Trockeneinrichtung abhängt und die in der Regel zwischen 1 bis 6 Sekunden liegt, wird die Behandlungslösung durch Temperaturerhöhung eingetrocknet. Dies kann dadurch erfolgen, daß man die Metalloberflächen mit Infrarotstrahlung bestrahlt. Einfacher ist es jedoch, die mit der Behandlungslösung benetzten Metallbänder durch einen Trockenofen zu fahren. Dieser soll eine solche Temperatur aufweisen, daß die Objekttemperatur, also die Temperatur der Metalloberfläche, sich im Bereich von etwa 60 bis etwa 120°C einstellt. Im angelsächsischen Sprachgebrauch wird diese Objekttemperatur auch als "Peak Metal Temperature" bezeichnet.

In einem weiteren Aspekt betrifft die Erfindung ein Metallband aus verzinktem oder legierungsverzinktem Stahl mit einer Mangan- und Phosphat-haltigen Korrosionsschutzschicht, die dadurch erhältlich ist, daß man das Metallband mit einer wäßrigen Behandlungslösung mit einem pH-Wert im Bereich von 1,5 bis 3,5 in Kontakt bringt, die

1 bis 20 g/l Mangan(II)-Ionen und
1 bis 150 g/l Phosphationen

enthält, und die Lösung ohne Zwischenspülung eintrocknet.

Auch hierfür gilt, daß die Behandlungslösung vorzugsweise eine oder mehrere der vorstehend aufgeführten Komponenten enthält und daß sie in der vorstehend beschriebenen Weise aufgebracht wird. Dabei kann das Metallband oberhalb der Mangan- und Phosphat-haltigen Korrosionsschutzschicht, wie sie in dem erfindungsgemäßen Verfahren erzeugt wird, eine oder mehrere Lackschichten aufweisen. Diese Lackschichten können beispielsweise durch Pulverlackierung oder im sogenannten "Coil-Coating-Verfahren" aufgebracht worden sein. Unter "Coil Coating" versteht man, daß die Lackschicht bzw. die Lackschichten auf die laufenden Metallbänder durch Auftragswalzen aufgetragen und anschließend eingebrannt werden.

Ausführungsbeispiele

Die Erfindung wurde an Probeblechen aus schmelztauchverzinktem Stahl erprobt. Da diese mit einem Korrosionsschutzöl bedeckt waren, wurden sie zunächst mit einem handelsüblichen alkalischen Reiniger gereinigt. Bei der praktischen Anwendung des Verfahrens in Bandanlagen kann der Reinigungsschritt jedoch entfallen, wenn das erfindungsgemäße Verfahren unmittelbar auf den Prozeß der Verzinkung bzw. Legierungsverzinkung folgt. Die Behandlungslösungen gemäß Tabelle 1, die eine Temperatur von 20°C aufwiesen und einen pH-Wert von 3,2 hatten, wurden durch Eintauchen auf die Probebleche aufgebracht und durch Abschleudern bei 550 Umdrehungen pro Minute auf eine Naßfilmdicke von 6 ml/m² eingestellt. Anschließend wurden die benetzten Bleche in einem auf 75°C eingestellten Umlufttrockenschrank getrocknet. Trockenschranktemperatur und Trockendauer führten zu einer abgeschätzten "Peak Metal Temperature" von 70°C.

Die erfindungsgemäß vorbehandelten Probebleche sowie unbehandelte oder gemäß Stand der Technik chromatierte Vergleichsbleche wurden einem Konstant-Wechselklimatest nach DIN 50017 und einem Salzsprühtest nach DIN 50021 SS unterzogen. Dabei wurden die Anzahl der Tage registriert, bis die Probebleche einen visuell abgeschätzten Rostgrad 5 erreichten. Die Ergebnisse sind in Tabellen 2 und 3 wiedergegeben.

Tabelle 1: Badzusammensetzungen (g/l in vollentsalztem Wasser)

Komponente	Beisp.1	Beisp.2	Beisp.3	Beisp.4
Mn	3,2	5,4	9	9
Phosphat	6	10	91	91
Zn	-	-	3	3
Ni	-	-	3	3
Ti (als H_2TiF_6)	5	8	-	-
Si (als SiO_2 -Dispersion)	-	-	-	38
Acrylsäure-Polymer	125	75	75	-

Tabelle 2: Konstant-Wechselklimatetest nach DIN 50017: Tage bis Rostgrad 5

		behandelt mit Lösung aus			
unbehandelt	chromatiert	Beisp.1	Beisp.2	Beisp.3	Beisp.4
1	7	>142	>142	>142	>142

Tabelle 3: Salzsprühtest nach DIN 50021 SS: Tage bis Rostgrad 5

		behandelt mit Lösung aus			
unbehandelt	chromatiert	Beisp.1	Beisp.2	Beisp.3	Beisp.4
<0,5	6	7	7	10	8

Patentansprüche

1. Verfahren zum Korrosionsschutz von verzinkten oder legierungsverzinkten Stahlbändern, **dadurch gekennzeichnet**, daß man die verzinkten oder legierungsverzinkten Stahlbänder mit einer wäßrigen Behandlungslösung mit einem pH-Wert im Bereich von 1,5 bis 3,5 in Kontakt bringt, die 1 bis 20 g/l Mangan(II)-Ionen und 1 bis 150 g/l Phosphationen enthält, und die Lösung ohne Zwischenspülung eintrocknet.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Behandlungslösung zusätzlich eine oder mehrere der folgenden Komponenten enthält:
bis zu 10 g/l Zinkionen,
bis zu 10 g/l Nickelionen,
bis zu 20 g/l Titanionen,
bis zu 50 g/l Silizium in Form von Siliziumverbindungen,
bis zu 30 g/l Fluoridionen,
bis zu 150 g/l eines oder mehrere Polymere oder Copolymere polymerisierbarer Carbonsäuren ausgewählt aus Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure und deren Estern mit Alkoholen mit 1 bis 6 C-Atomen.
3. Verfahren nach einem oder beiden der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Behandlungslösung eine Temperatur im Bereich von 20 bis 40°C aufweist.
4. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man die Behandlungs-

lösung nach einer Einwirkdauer von 1 bis 6 Sekunden bei einer Objekttemperatur von 60 bis 120°C eintrocknet.

5. Metallband aus verzinktem oder legierungsverzinktem Stahl mit einer Mangan- und Phosphat-haltigen Korrosionsschutzschicht, die dadurch erhältlich ist, daß man das Metallband mit einer wäßrigen Behandlungslösung mit einem pH-Wert im Bereich von 1,5 bis 3,5 in Kontakt bringt, die

1 bis 20 g/l Mangan(II)-Ionen und

1 bis 150 g/l Phosphationen

enthält, und die Lösung ohne Zwischenspülung eintrocknet.

6. Metallband nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß es oberhalb der Mangan- und Phosphat-haltigen Korrosionsschutzschicht eine oder mehrere Lackschichten aufweist.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -